

Verfahren zur Abtrennung eines Rhodium enthaltenden Homogenkatalysators

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung

einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbon-

10 aus einer Mischung die

eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbon-

15 eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung enthält, durch Destillation.

Zahlreiche Verbindungen, die zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbon-

20 säreestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, haben eine große technische Bedeutung.

So stellen beispielsweise Adipinsäure oder deren Derivate wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Polyamid 6 oder Polyamid 66, dar.

25

Solche Verbindungen können beispielsweise erhalten werden durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

30

So kann Hexendisäurediester durch Addititon von Acrylsäureester in Gegenwart entsprechender Katalysatorsysteme, insbesondere homogener, Rhodium enthaltender Katalysatorsysteme, hergestellt werden, wie dies beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben ist.

35

Bei einer solchen Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, werden monoolefinisch ungesättigte

40

erhalten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe tragen. Durch Hydrierung können aus solchen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen die entsprechenden gesättigten Verbindungen erhalten werden.

Eine Aufarbeitung der bei solchen Umsetzungen erhaltenen Reaktionsmischungen unter Erhalt des jeweiligen Wertproduktes ist nicht beschrieben.

10 Problematisch bei solchen Umsetzungen ist insbesondere, daß die eingesetzten, insbesondere Rhodium enthaltenden Homogenkatalysatoren thermisch sehr labil sind. Für ein technisch wirtschaftliches Verfahren ist es wünschenswert, einerseits den Katalysator möglichst vollständig und in katalytisch aktiver Form zurückzugewinnen und andererseits das Wertprodukt aus der Mischung möglichst einfach abtrennen zu können.

15 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Abtrennung einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt
20 aus einer Mischung die eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, und
25 eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung enthält, vor oder nach der genannten Hydrierung auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

30 Die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Katalysator bezeichneten Strukturen beziehen sich auf die Verbindungen, die als Katalysator eingesetzt werden; die Strukturen der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiven Spezies können sich hiervon unterscheiden, werden aber von dem genannten Begriff „Katalysator“ mit umfasst.

35 Erfindungsgemäß setzt man eine Mischung ein, die eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, und eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung enthält.
40

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer solchen Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

Die Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, kann monoolefinisch ungesättigt sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als monoolefinisch ungesättigte Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, solche in Betracht, die erhältlich sind durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

Vorteilhaft kann man als terminale Olefine zwei gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, Olefine einsetzen, die unabhängig voneinander die Formel $H_2C=CHR^1$ aufweisen, in der R^1 für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe oder Carbonsäureamidgruppe, vorzugsweise Carbonsäureestergruppe oder Nitrilgruppe, steht.

Im Falle der Carbonsäureestergruppe kommen vorteilhaft Ester von aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Alkoholen, insbesondere aliphatischen Alkoholen in Betracht. Als aliphatische Alkohole können vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkanole, insbesondere C_1 - C_4 -Alkanole, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol eingesetzt werden.

Die Carbonsäureamidgruppen können N- oder N,N-substituiert sein, wobei die N,N-Substitution gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein kann. Als Substituenten kommen vorzugsweise aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Substituenten in Betracht, insbesondere aliphatische Substituenten, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, besonders bevorzugt Methyl eingesetzt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als terminales Olefin mit funktioneller Gruppe Acrylsäure oder deren Ester einsetzen. Die Herstellung von Acrylsäure, beispielsweise durch Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren, und die Herstellung von Acrylsäureestern, beispielsweise durch Veresterung von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart homogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, sind an sich bekannt.

Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder der Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder die Zersetzung der Acrylsäure vermeiden oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-tetramethyl-piperidin-N-oxid („4-Hydroxy-TEMPO“).

Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure oder deren Ester in dem Additionsschritt teilweise oder vollständig entfernt werden. Die Entfernung des Stabilisators kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, erfolgen.

Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure oder deren Ester in der zuvor eingesetzten Menge verbleiben.

Solche Stabilisatoren können der Acrylsäure oder deren Ester vor der Additionsreaktion zugesetzt werden.

Setzt man unterschiedliche Olefine ein, so werden bei der Addition üblicherweise Mischungen der verschiedenen möglichen Additionsprodukte erhalten.

Setzt man ein Olefin ein, so wird bei der Addition, die in diesem Fall üblicherweise als Dimerisierung bezeichnet wird, ein Additionsprodukt erhalten. Aus wirtschaftlichen Gründen ist diese Alternative meist bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Hexendisäurediester, insbesondere Hexendisäuredimethylester, in Betracht unter Erhalt von Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester, durch Hydrierung.

Aus Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester kann Adipinsäure durch Spaltung der Estergruppe erhalten werden. Hierzu kommen an sich bekannte Verfahren zur Spaltung von Estern in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Butendinitril in Betracht unter Erhalt von Adipodinitril durch Hydrierung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, 5-Cyanopentensäureester, insbesondere 5-Cyanopentensäuremethylester, in Betracht unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester, insbesondere 5-Cyanovaleriansäuremethylester, durch Hydrierung.

Die genannte Addition zweier terminaler Olefine kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

Die Additionsreaktion kann teilweise oder vollständig erfolgen. Demgemäß kann bei teilweisem Umsatz die Reaktionsmischung nicht umgesetztes Olefin enthalten.

Die Addition kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

Die Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, kann gesättigt sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform können solche gesättigten Verbindungen durch Hydrierung der entsprechenden monoolefinisch ungesättigten Verbindungen erhalten werden, insbesondere der nach dem oben genannten Verfahren erhältlichen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Addition, insbesondere Dimerisierung, in Gegenwart der gleichen, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchgeführt werden wie die Hydrierung der

durch die Addition erhaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß erfindungsgemäßigem Verfahren.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man die Hydrierung der durch die Addition erhaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung ohne eine Abtrennung oder Abreicherung der bei der Addition, insbesondere Dimerisierung, der genannten Olefine als Katalysator eingesetzten homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung.

10 Diese Verfahrensweise stellt gegenüber dem Stand der Technik einen großen Vorteil dar, da eine Aufarbeitung des bei der genannten Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags entfällt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann der bei der Additionsreaktion, insbesondere Dimerisierungsreaktion erhaltene Reaktionsaus-

15 Dies kann beispielsweise durch Überführung des bei der Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags aus der Additionsapparatur in eine weitere, für die Hydrierung vorgesehene Apparatur erfolgen, also durch eine räumliche Trennung von Additionsreaktion und Hydrierung. So kann beispielsweise die Additionsreaktion in einem Reaktor, wie einem Rührkessel, einer Kesselskaskade, wie einer Rührkesselskaskade, oder einem Strömungsrohr oder in einer Kombination einer dieser Reaktorarten mit einem weiteren für die Hydrierung geeigneten Reaktor durchgeführt werden.

25 Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man Additionsreaktion und Hydrierung nacheinander in dem gleichen Apparat durchführt, also durch eine zeitliche Trennung von Additionsreaktion und Hydrierung.

Vorzugsweise kann man die Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ als Katalysator durchführen, worin

- 35 L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand, vorzugsweise Pentamethylcyclopentadienyl, ist;
 L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
 L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
 R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden
 X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht vorzugsweise für ein solches aus der Gruppe bestehend aus BF_4^- , B(perfluorphenyl) $_4^-$, B(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl) $_4^-$, Al(OR^F) $_4^-$ wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder
- 40

perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-isopropyl oder Perfluor-tert.-butyl, steht; und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , $CH_2=CHCO_2Me$, $P(OMe)_3$ und $MeO_2C-(C_4H_6)-CO_2Me$.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und L^3 zusammen insbesondere Acrylnitril oder 5-Cyanopentensäureester darstellen.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und R zusammen insbesondere $-CH_2-CH_2CO_2Me$ darstellen.

- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 , L^3 und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 , L^3 und R zusammen insbesondere $MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me$ darstellen.

- In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man die Hydrierung durchführen in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- 25 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-$,
30 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ B(perfluorphenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ B(perfluorphenyl)_4^-$,
35 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ B(perfluorphenyl)_4^-$ und
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(perfluorphenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ Al(OR^F)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ Al(OR^F)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ Al(OR^F)_4^-$ und
40 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ Al(OR^F)_4^-$,

wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht.

5

Solche Katalysatoren und ihre Herstellung kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

- 10 Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter Erhalt der genannten funktionellen Gruppen umgesetzt wird. Diese Hydrierung kann
- 15 vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,01 bis 20 MPa durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C in Betracht.
- 20

- Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter Hydrierung mindestens einer, vorzugsweise aller der genannten funktionellen Gruppen, besonders bevorzugt einer oder mehrerer Gruppen, ausgewählt aus Carbonsäuregruppe und Carbonsäureestergruppe, insbesondere Carbonsäureestergruppe, umgesetzt wird, insbesondere unter Umwandlung der genannten Gruppe oder Gruppen in
- 25 eine oder mehrere Gruppen der Struktur $-CH_2OH$. Diese Hydrierung kann vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 10 bis 30 MPa durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von
- 30 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 350°C in Betracht.
- 35

Die erfindungsgemäße Destillation kann man vorteilhaft bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 160°C, insbesondere 70 bis 150°C durchführen.

- 5 Hierbei kommen Drücke, gemessen im Sumpf der Destillationsvorrichtung, im Bereich von 0,05 bis 50 kPa, vorzugsweise 0,1 bis 10 kPa, insbesondere 0,2 bis 6 kPa in Betracht.

- 10 Dabei haben sich durchschnittliche mittlere Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 45 Minuten, vorzugsweise 5 bis 35 Minuten, insbesondere 10 bis 25 Minuten als vorteilhaft erwiesen.

- 15 Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Dualflowbodenkolonnen, Ventilbodenkolonnen oder einstufige Verdampfer, wie Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer oder Flashverdampfer.

- 20 Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vorteilhaft einer einzigen Apparatur durchführen.

Beispiele

- 25 Beispiel 1

Dimerisierung eines funktionalisierten Olefins, die destillative Abtrennung des homogenen Katalysators und die Abtrennung von Hochsiedern durch Membrantrennung.

- 30 Ein gerührter Glasautoklav mit einem Innenvolumen von 750 mL und ein gerührter Glasautoklav mit einem Innenvolumen von 400 mL sind als Reaktoren R1 bzw. R2 in Reihe geschaltet. Mit Hilfe einer Pumpe P1 wird dem ersten Autoklaven MA als Edukt zugeführt. Die Zuführung erfolgt über ein Tauchrohr in den Flüssigkeitsraum des R1. Ebenfalls über diese Leitung wird Wasserstoff gasförmig über einen Massendurchflussregler F1 eingeleitet. Der Stand des R1 wird über ein zweites Tauchrohr eingestellt, das als Überlauf zu R2 dient. In die Überlaufleitung zum R2 wird ebenfalls gasförmiger Wasserstoff über einen Massendurchflussregler F2 dosiert. Der Zulauf zu R2 wird ebenfalls über ein Tauchrohr in R2 eingetragen und über ein weiteres Tauchrohr der Austrag aus R2 über ein Druckreguliertventil der Fa. Reco in einen Dünnschichtverdampfer mit einer Verdampferfläche von 0,046 m² geführt. Der Verdampfer wird über
- 40 eine Vakuumstation auf einen vorgegebenen Druck eingestellt. Der Verdampfer wird

mit einem Ölbad W1 beheizt. Über die Temperatur in W1 wird der Stand im Ablaufgefäß des Dünnschichtverdampfers geregelt. Aus diesem Gefäß fördert eine Pumpe P2 einen Kreislaufstrom über den Verdampfer und eine weitere Pumpe P3 aus diesem Kreislauf einen Rückführungsstrom in den Reaktor R1, der ebenfalls über das Tauchrohr eingeleitet wird, über das auch der MA-Zulauf dosiert wird. Die Pumpen P1 und P3 fördern jeweils die gleichen Volumina pro Zeit. Der Brüdenstrom des Verdampfers wird über einen Intensivkühler geführt und dort kondensiert. Das Kondensat wird anschließend gesammelt (Austrag). Die unter diesen Bedingungen nicht kondensierten Bestandteile werden einer Kondensation bei Normaldruck unterworfen und in einer Kühlfalle gesammelt.

Betrieb der kontinuierlichen Dimerisierung und Katalysatorabtrennung:
Zu Versuchsbeginn werden die Reaktoren mit einer Lösung gefüllt, die $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und eine stöchiometrische Menge HBAr^{F}_4 sowie 250 ppm PTZ in HDME enthält. Zur Erreichung einer gleichmäßigen Durchmischung wird der Reaktionsansatz zunächst bei Raumtemperatur für ca. 20 h im Kreis gefahren. Danach wird der Dünnschichtverdampfer auf eine Starttemperatur von 100°C vorgeheizt. Dann werden der Wasserstoffstrom und der MA-Zulauf (120 ml/h, enthält 100 Gew.-ppm PTZ) gestartet, die Reaktoren auf 70°C geheizt und der Verdampfer wird im Vakuum betrieben.

Im stabilen Zustand wird für den R1 eine Rhodium-Konzentration von 190 ppm bestimmt. In einem repräsentativen Bilanzzeitraum von 18 h werden folgende Ergebnisse erhalten:

Feed: 2264 g
Kühlfalle: 222 g (81 % MA)
Austrag: 2036 g (95 % ungesättigte lineare Diester, 4 % MA, ca. 0.5 % DMA)

Nach einer Reihe von Bilanzen steigt der Anteil von Hochsiedern im Katalysatorkreislauf. Daher wird ein Teil des Rückführstromes ausgeschleust und mit MA auf ein Gesamtgewicht von 3002,6 g verdünnt. Die Zusammensetzung dieser Lösung ist wie folgt gekennzeichnet:

Rh: 16 ppm
Hochsieder: 65 g/kg (Rückstandsbestimmung: Verdampfung im Vak. bei 250°C)

Beispiel 2

- Dimerisierung eines funktionalisierten Olefins mit der Hydrierung der C-C-Doppelbindung des Produktes mit einem Rhodium-haltigen Katalysator sowie destillative Abtrennung des homogenen Katalysators und die Abtrennung von Hochsiedern durch Membrantrennung

Es wird eine Laborapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet. Lediglich wird der Feed nicht in R1 dosiert, sondern in R2.

- 10 Zu Versuchsbeginn werden die Reaktoren mit einer Lösung gefüllt, die $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und eine stöchiometrische Menge HBAr^{F}_4 sowie 250 ppm PTZ in HDME enthält. Zur Erreichung einer gleichmäßigen Durchmischung wird der Reaktionsansatz zunächst bei Raumtemperatur für ca. 20 h im Kreis gefahren. Danach wird der Dünnschichtverdampfer auf eine Starttemperatur von 100°C vorgeheizt. Dann werden der Wasserstoffstrom und der MA-Zulauf (120 ml/h, enthält 100 Gew.-ppm PTZ) gestartet, die Reaktoren auf 70°C geheizt und der Verdampfer wird im Vakuum betrieben. Der Wasserstoff in diesem Beispiel enthält 50 ppm O_2 .

- 20 Nach mehreren Tagen ist ein stabiler Zustand erreicht. In einem repräsentativen Bilanzzeitraum von 18 h werden folgende Ergebnisse erhalten.

	Rh-Konz. R1:	175 ppm
	Rh-Konz. R2:	110 ppm
	Feed:	725 g
25	Kühlfalle:	383 g (99 % MA)
	Austrag:	284 g (63 % ungesättigte lineare Diester, 20 % DMA, 17 % MA)

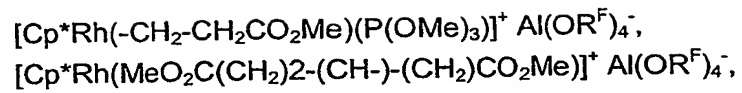
Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung
5 einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt
10 aus einer Mischung die
eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, und
eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung enthält,
durch Destillation.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Destillation bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 200°C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, wobei man die Destillation bei einer durchschnittlichen mittleren Verweilzeit im Bereich von 1 bis 45 Minuten durchführt.
- 20 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, eine monoolefinisch ungesättigte
25 Verbindung einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung einsetzt, die erhältlich ist durch Dimerisierung zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppe
30 enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man als terminale Olefine zwei Olefine einsetzt, die unabhängig voneinander die Formel $H_2C=CHR$ aufweisen, in der R für
35 eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, steht.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei man die Dimerisierung in Gegenwart
40 einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthält, als Katalysator durchführt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 oder 6, wobei man die Dimerisierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchführt.
- 5
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Hexendi-säurediester einsetzt.
- 10
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Butendinitril einsetzt.
- 15
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, 5-Cyanopentensäureester einsetzt.
- 20
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, eine gesättigte Verbindung einsetzt.
- 25
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei man eine gesättigte Verbindung einsetzt, die erhältlich ist durch Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 4-11.
- 30
- 35
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man die Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthält, als Katalysator durchführt.
- 40

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man die Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchführt.
- 5 16. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 15, wobei man als gesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Adipinsäurediester einsetzt.
- 10 17. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 15, wobei man als gesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Adipodinitril einsetzt.
- 15 18. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 15, wobei man als gesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, 5-Cyanovaleriansäureester einsetzt.
- 20 19. Verfahren nach Ansprüchen 8 und 15, wobei man bei der Hydrierung und der Dimerisierung die gleiche, Rhodium enthaltende Verbindung als Katalysator einsetzt.
- 25 20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, wobei man als bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung eine solche der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ einsetzt, worin
- 30 L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand ist;
 L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
 L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden
- 35 X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht;
- und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.
- 40 21. Verfahren nach Anspruch 20, worin L^1 Pentamethylcyclopentadienyl ist.

22. Verfahren nach den Ansprüchen 20 und 21, worin X^- ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus BF_4^- , $B(\text{perfluorphenyl})_4^-$, $B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$ und $Al(OR^F)_4^-$,
wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht.
23. Verfahren nach Anspruch 20 bis 22, wobei L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , $CH_2=CHCO_2Me$, $P(OMe)_3$ und $MeO_2C-(C_4H_6)-CO_2Me$.
24. Verfahren nach den Ansprüchen 20 bis 22, wobei L^2 und L^3 zusammen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitrile und 5-Cyanopentensäureester.
25. Verfahren nach den Ansprüchen 20 bis 23, wobei L^2 und R zusammen $-CH_2-CH_2CO_2Me$ darstellen.
26. Verfahren nach den Ansprüchen 20 bis 23 oder 25, wobei L^2 , L^3 und R zusammen $MeO_2C(CH_2)_2-(CH-)-(CH_2)CO_2Me$ darstellen.
27. Verfahren nach den Ansprüchen 20 bis 26, wobei man als bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung eine solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH-)-(CH_2)CO_2Me)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH-)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ B(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ B(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ B(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH-)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ Al(OR^F)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ Al(OR^F)_4^-$,



- 5 wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht,

einsetzt.

- 10 28. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 27, wobei man die Destillation bei einem Druck im Bereich von 0,05 bis 50 kPa durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C07C51/44 C07C67/54 C07C231/24 C07C253/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 973 197 A (PERRON ROBERT ET AL) 26 October 1999 (1999-10-26) Spalte 3, Zeilen 7-9, 55-60, 65 - Spalte 4, Zeile 3; claims 1-14	1-28
Y	EP 0 475 386 A (UNIV NORTH CAROLINA) 18 March 1992 (1992-03-18) Seite 3, Zeilen 9-49; claims 1-13; examples 1-15	10, 11, 16-28
X	T. ALDERSON ET. AL.: "OLEFIN-TO-OLEFIN ADITION REACTIONS" J. OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 87, no. 24, 20 December 1965 (1965-12-20), pages 5638-5645, XP002306585	1, 2, 4-9, 12-14
Y	Seite 5638, linke Spalte, Zeilen 25-29; Seite 5643, rechte Spalte, Zeilen 39-54;	10, 11, 16-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art * & * document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 November 2004		08/12/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kleidermigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006646

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5973197	A	26-10-1999	FR	2726557 A1	10-05-1996
			AU	4119496 A	31-05-1996
			CN	1171773 A	28-01-1998
			DE	69512079 D1	14-10-1999
			DE	69512079 T2	30-12-1999
			EP	0789681 A1	20-08-1997
			WO	9614287 A1	17-05-1996
			JP	10508594 T	25-08-1998
			RU	2152380 C1	10-07-2000
<hr/>					
EP 0475386	A	18-03-1992	US	5099061 A	24-03-1992
			CA	2051148 A1	12-03-1992
			DE	69111946 D1	14-09-1995
			DE	69111946 T2	22-02-1996
			EP	0475386 A2	18-03-1992
			ES	2077753 T3	01-12-1995
			JP	3091538 B2	25-09-2000
			JP	6025087 A	01-02-1994
			KR	210215 B1	15-07-1999
			KR	218216 B1	15-03-2000
			US	5099048 A	24-03-1992
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006646

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/44 C07C67/54 C07C231/24 C07C253/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitrag Anspruch Nr.
A	US 5 973 197 A (PERRON ROBERT ET AL) 26. Oktober 1999 (1999-10-26) Spalte 3, Zeilen 7-9, 55-60, 65 - Spalte 4, Zeile 3; Ansprüche 1-14	1-28
Y	EP 0 475 386 A (UNIV NORTH CAROLINA) 18. März 1992 (1992-03-18) Seite 3, Zeilen 9-49; Ansprüchen 1-13; Beispiele 1-15	10, 11, 16-28
X	T. ALDERSON ET AL.: "OLEFIN-TO-OLEFIN ADDITION REACTIONS" J. OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 87, Nr. 24, 20. Dezember 1965 (1965-12-20), Seiten 5638-5645, XP002306585	1, 2, 4-9, 12-14
Y	Seite 5638, linke Spalte, Zeilen 25-29; Seite 5643, rechte Spalte, Zeilen 39-54;	10, 11, 16-28



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5973197 A	26-10-1999	FR 2726557 A1	10-05-1996
		AU 4119496 A	31-05-1996
		CN 1171773 A	28-01-1998
		DE 69512079 D1	14-10-1999
		DE 69512079 T2	30-12-1999
		EP 0789681 A1	20-08-1997
		WO 9614287 A1	17-05-1996
		JP 10508594 T	25-08-1998
		RU 2152380 C1	10-07-2000
EP 0475386 A	18-03-1992	US 5099061 A	24-03-1992
		CA 2051148 A1	12-03-1992
		DE 69111946 D1	14-09-1995
		DE 69111946 T2	22-02-1996
		EP 0475386 A2	18-03-1992
		ES 2077753 T3	01-12-1995
		JP 3091538 B2	25-09-2000
		JP 6025087 A	01-02-1994
		KR 210215 B1	15-07-1999
		KR 218216 B1	15-03-2000
		US 5099048 A	24-03-1992